

SILVER CATALYST FOR PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE

Patent number: JP56105750
Publication date: 1981-08-22
Inventor: MITSUHATA MASASHI; WATANABE FUMIO;
KUMAZAWA TOSHIHIKO
Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND
Classification:
- international: B01J23/66; B01J23/68; B01J37/02; C07D301/10;
C07D303/04
- european:
Application number: JP19800006346 19800124
Priority number(s): JP19800006346 19800124

Report a data error here

Abstract of JP56105750

PURPOSE: To produce a catalyst for the production of ethylene oxide which is superior on activity, selectivity and durability by allowing Ag containing complex compound consisting of alkali metal, B, Mo, and W to be carried on the highly pure and porous granular alpha-Al₂O₃ as the carrier.

CONSTITUTION: Ethylene oxide is produced by the oxidation of ethylene through using a catalyst which is obtained by allowing Ag at 5-25% carrying rate to be carried on the alpha-alumina containing ≤0.07% Na and having 1-5m²/g specific surface area. In this case, the alumina carrier of the catalyst is dipped into the organic silver solution containing decomposable silver salt corresponding to 0.01 to 0.05g equivalent per 1kg of catalyst which includes 0.01-0.05 equivalent complex compound such as alkali metal, cesium borate, cesium molybdate, cesium tungstate per 1kg equivalent of finished catalyst. After drying, heating and reducing the alumina carrier impregnated said solution, Ag containing metallic salt of Cs is separated on the surface of carrier.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—105750

| | | | |
|------------------------|-------|---------|----------------------|
| ⑤Int. Cl. ³ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑬公開 昭和56年(1981)8月22日 |
| B 01 J 23/66 | | 7624—4G | |
| 23/68 | 1 0 3 | 7624—4G | 発明の数 1 |
| 37/02 | 1 0 1 | 7624—4G | 審査請求 未請求 |
| // C 07 D 301/10 | | 7043—4C | |
| 303/04 | | 7043—4C | (全 7 頁) |

⑭エチレンオキシド製造用銀触媒

17号

⑯特 願 昭55—6346

⑰出 願 昭55(1980)1月24日

⑱発 明 者 光畑正士
横浜市緑区鴨居町676番地46⑲発 明 者 渡辺文雄
川崎市多摩区西生田4丁目3番⑳発 明 者 熊沢俊彦
横浜市戸塚区上柏尾町295番地1
8㉑出 願 人 日本触媒化学工業株式会社
大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉒代 理 人 山口剛男

明 細 書

1. 発明の名称

エチレンオキシド製造用銀触媒

2. 特許請求の範囲

(1) ナトリウム成分が0.07重量%以下、比表面積が1～5 m²/gのα-アルミナ主成分担体を、完成触媒に対し5～25重量%の銀担持率となる如き分解性銀溶液に、完成触媒1キログラムあたり0.01～0.05グラム当量のアルカリ金属とホウ素の錯化合物、アルカリ金属とモリブデンの錯化合物および/またはアルカリ金属とタングステンの錯化合物を含む含浸液で含浸処理を行ない、加熱し還元または熱分解して製造されたことを特徴とするエチレンオキシド製造用銀触媒。

(2) アルカリ金属とホウ素の錯化合物がホウ酸セシウムである特許請求の範囲第1項記載の銀触媒。

(3) アルカリ金属とモリブデンの錯化合物がモリブデン酸セシウムである特許請求の範囲第

1項記載の銀触媒。

(4) アルカリ金属とタングステンの錯化合物がタングステン酸セシウムである特許請求の範囲第1項記載の銀触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造する際に使用される銀触媒に関するものである。

工業的にエチレンを分子状酸素により接触気相酸化してエチレンオキシドを製造するに際し使用される触媒には、その性能として高活性、高選択性および耐久性が要求される。

これらの要求に対し、その性能を改善する目的で今日迄種々検討がなされており、反応促進剤、担体、銀化合物等の改良に多くの努力が払われてきた。中でも反応促進剤に関する報告は、たとえば特公昭40-9605号、特開昭49-30286号、特開昭49-87609号、特開昭50-50307号、特開昭50-74589号、特開昭50-90591号など数多く出されており、

それらは限定された範囲内のアルカリ金属を添加することにより性能向上を計っているものである。

しかしながらこれ等の大部分は確に選択率に関してはある程度改良されているが活性、耐久性についてはまだまだ検討すべき点が多い、また選択率についてもまだ不十分であり活性と共に合せ考慮していかなばならない。

本発明者等はこれ等のことを考慮し鋭意検討した結果これ迄当分野の工業的規模において用いられていた担体より大きな比表面積を有する担体を用いて、より多量の特定化されたアルカリ金属を他の金属との錯化合物の形で添加することにより、これ迄になく、高活性、高選択性、耐久性の触媒を開発した。

このことを以下に詳細に述べる。

エチレンの気相酸化により酸化エチレンを製造する際に用いられる触媒が銀触媒であり、そのほとんどが担体を使用した担持触媒であることは言うまでもないことである。また用いられ

したがって、必ずしも担体の比表面積は大きい方がよいとばかりは言えず自ずと制限が出てくる。

これまでの工業的規模に採用されている大部分の担体の比表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらには $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。例外的に $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の担体を使った例もあるが $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものより選択率は低い。

本発明者等はこれらの欠点を無くすべく検討した結果 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きな比表面積の担体を用いても選択率の低下を招くことなく、さらに向上させ且つ高活性、耐久性を維持促進させる方法を発見した。

それは簡単に言えば担体構成材料の改良と、増量されたアルカリ化合物と他の金属化合物との錯化合物により達成される。

すなわち、比較的大きな比表面積の担体の使用による前述のような不利益は担体の低ナトリウム含有化によりなくなり、より一層の選択率、耐久性の向上の為にはアルカリ金属錯化合物が

る担体がアルミナ主成分の多孔質粒状担体であることも周知である。

しかしながら単にアルミナ主成分の多孔質粒状担体と言つても千差万別で比表面積、細孔分布、比細孔容積、粒径、形状により大いに違い、これらの物性が触媒の性能に及ぼす影響は大きい。従つてどのような物性の担体を選ぶかは当業者にとって大きな問題である。

中でも担体の比表面積は細孔径に関係し触媒性能に与える影響は大きく大いに留意しなければならない。

すなわち、活性、耐久性の面から考えると、触媒比表面積は大きい方が望ましく、そのためには担体比表面積は大きい方がよいが、担体比表面積を大きくする為には担体材料のアルミナ粒子は小さいものを選ぶ必要がある。そのことは必然的に小さな細孔径の形成を意味する。このことはガスの拡散、滞留、反応熱の除去、担体露出面積の増大という点から考えると不利であり選択率の低下につながる。

有効であることが見出された。

さらに詳述するならば、

担体比表面積の増大による不利益は前述の如く細孔径の微少化によるガスの拡散、滞留、反応熱除去等への悪影響、担体露出面の増大等が考えられるが、これらのどの部分に関係するかは解らないが、担体の低ナトリウム含有化により、結果としてそのような不利益がなくなることは驚くべきことである。

$10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積の担体はその製法からくる理由から 0.07 重量%以上のナトリウム分（主に Na_2O ）を含んでいることが普通である。

これまで酸化エチレン製造用銀触媒につかわれてきた担体のほとんどはこのような担体であり、担体成分については α -アルミナ主体ということだけであまり考慮はなされていない。ましてその中の不純物的存在のナトリウム分についてのみ考慮することなど全くされていない。

しかしながら本発明によれば、担体中のナト

リウム分は触媒性能に多少に影響し、特に従来当分野で通常使われている比表面積 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の担体ではその影響は比表面積が小さくなる程小さいが、比表面積 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の担体になると大きくなり、これまでその選択率の低さをえに用いられなかつた比表面積 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の担体も使用可能となるばかりでなく、さらには更位にさえる。

そのことは実施例でもわかるように同じ $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積の担体でも 0.07 重量%以下の低ナトリウム含有量の担体とそうでない担体では、他の物性も多少関係あるにしてもアルカリ金属を添加した触媒にしたときの選択率が実に 8% 以上も差があることは驚くべきことである。

このことがどういう作用によるか、本発明者等には分らないし又特別な論をなすつもりはない。ただ反応促進剤として積極的に加えられる場合もあるナトリウムが担体中には出来るだけ少ない方がよいということ、またアルカリ金属を

耐久性の向上がはかれ、そこにアルカリ金属を添加することにより、さらにこれまでになく高活性、高選択性、耐久性である性能の触媒が調製されるが、添加されるアルカリ金属(化合物)については、本発明の特徴であるアルカリ金属錯化合物が有効であることが注目される。

アルカリ金属化合物を添加した触媒は、これまでその使用期間中に性能特に選択率の劣化が著しく、その対策に多くの努力が払われてきた。しかしながらまだ解決するまでには至っていない。

本発明者等はこの点を考慮し種々検討した結果、アルカリ金属化合物として、アルカリ金属と他の金属の錯化合物を選ぶことによりかなり改善されることを見出した。すなわちアルカリ金属とホウ素あるいはモリブデンあるいはタングステンからなる少なくとも一種の錯化合物例えばホウ酸セシウム、モリブデン酸セシウム、タングステン酸セシウムを添加することにより選択率の劣化は従来のアルカリ金属添加触媒に比

添加しない触媒の選択率の差が約 4% であること、さらにまた文献に、アルミナやシリカへの金属イオンの吸着が pH に強く依存すること、これ等のことを考慮に入れて考えると、担体中のナトリウム成分は銀およびアルカリ金属含有溶液を担体へ含浸する際に、担体内の pH 分布に関係し、銀或いはそれ以上にアルカリ金属の析出分布に強い影響を与えることが考えられる。そのことが触媒性能に関係してくると思える。その意味では担体中のカリウム成分(主に K_2O)も関係すると考えられるが、本発明者等の実験によれば、カリウム含量は従来と同じでもナトリウム成分を減らすことによつて充分の効果が得られている。しかしながら担体中にはカリウム成分も K_2O として 0.1 重量%以上含まれており、ナトリウムと同じようにカリウムも 0.07 重量%以下にすることによりさらに効果が上がることは考えられる。

したがつて $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積の担体の使用によつて後述の実施例に見られる如く活性、

し著しく鈍化され且つ若干の選択率の向上さえ見られた。また最高の選択率を示すアルカリ金属の触媒への添加量が、他のアルカリ金属化合物よりも、上記錯化合物の方が少くてよい場合がある。これ等のことがどうしてそうなるのかわからないが、アルカリ金属とホウ素の錯化合物の場合とアルカリ金属とモリブデンの錯化合物およびアルカリ金属とタングステンの錯化合物の場合は少しその作用が違ふように思える。アルカリ金属とホウ素の錯化合物の場合は活性の向上がみられ反応温度の低下による効果と考えられるが、アルカリ金属とモリブデンまたはタングステンの錯化合物の場合は逆に活性が低下し反応温度が上昇しているにもかかわらず上記の効果がみられることは何か他の要因が働いているのであろう。

これ等アルカリ金属錯化合物の適当な添加量はこれまでの文献等の開示されたアルカリ金属化合物の量を越えた範囲にあることも注目される。

アルカリ金属化合物の最適な添加量が担体の表面積の増加と共に多くなることは既にいくつかの文献に見られる。

本発明者等の実験によれば担体の比表面積が従来の如き $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下での変化であれば、従来の文献に見られる程度の添加範囲である程度の比例関係が見られるが、担体比表面積が大きくなれば従来の範囲を越えた点で議論せねばならないことが分つた。このことに對し我々は特別な論を成すつもりはないけれども、比表面積が大きくなった場合、前記したように担体の微少細孔の効果により酸化エチレンの異性化反応や燃焼反応の比率が表面積に従来のような比例的でなく非常に大きくなるため、それ等の反応に抑制効果のあるアルカリ金属が多量に必要となるのであろう。

本発明におけるアルカリ金属錯化合物もその例外ではなく、アルカリ金属錯化合物基準で完成触媒 1 キログラムあたり 0.01 ~ 0.05 グラム当量と従来の触媒の範囲を越えた添加量とな

っている。また錯化合物を形成しているアルカリ金属以外の金属の添加量は錯化合物の構造とアルカリ金属の添加量により決まってしまうが、アルカリ金属の 0.5 ~ 2 倍になるように錯化合物の構造は選らばれるべきである。好ましいアルカリ金属の錯化合物としてはホウ酸アルカリ、モリブデン酸アルカリ、タングステン酸アルカリ等の錯化合物がある。

もちろんカリウム錯化合物、ルビジウム錯化合物についてもセシウム錯化合物と同様のことが言えるが、カリウム錯化合物はルビジウム錯化合物よりも、ルビジウム錯化合物はセシウム錯化合物よりも、最適添加量範囲は多い方にあり、また選択率に対する効果も小さい。カリウム錯化合物のより好ましい範囲は完成された触媒 1 キログラムあたり 0.02 ~ 0.04 グラム当量、ルビジウム錯化合物のそれは 0.015 ~ 0.035 グラム当量である。

したがってセシウム錯化合物の添加が選択率の点から言つて一番好ましい訳であるが、選択

率の使用期間中の減衰傾向はカリウム錯化合物、ルビジウム錯化合物、セシウム錯化合物の順に大きくなっており、その点から言うとカリウム錯化合物が一番好ましいことになる。このことからカリウム、ルビジウム、セシウム各錯化合物を組合わせて使用することも良い。その場合も二種あるいは三種のアルカリ金属錯化合物の添加量は合算で完成された触媒 1 キログラムあたり 0.01 ~ 0.05 キログラム当量である。

触媒の調製法は従来公知の方法どれもが使用できるが、一般的には分解性銀塩の水溶液あるいは有機溶媒溶液、例えば硝酸銀水溶液、無機有機銀塩のアンモニア溶液あるいは有機アミン溶液、乳銀水溶液、等を前記の如き担体に含ます。アルカリ金属錯化合物は銀より先に担体に析出させておいてもよいが工程が一つ増加することになるので銀溶液と同時に含ます方がよい。次いで含ま担体を加熱し分解物を分解し触媒とするか、還元性雰囲気中で還元分解し触媒とする方法が使用できる。

以上のことをより具体的に述べるならば、エチレンを分子状酸素により気相接触酸化してエチレンオキシドを製造する際に使用する銀触媒において多孔質耐火物担体としてナトリウム含量が 0.07 重量% 以下、 $1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 好ましくは $1 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、25 ~ 60 % の見掛け孔率 0.2 ~ 0.5 ml/g の比細孔容積、3 ~ 20 μm の粒径の α -アルミナ粒状担体を使用し、これに有機銀のアンモニア溶液等の分解性銀溶液を含浸後、100 ~ 300 °C に加熱し還元あるいは熱分解する。銀は触媒に対し 5 ~ 25 重量%、好ましくは 10 ~ 20 重量% を該粒状に担体内外表面に析出させる。アルカリ金属錯化合物は好ましくはホウ酸のアルカリ金属錯化合物、モリブデン酸のアルカリ金属錯化合物あるいはタングステン酸のアルカリ金属錯化合物、具体的に最も好ましくはホウ酸セシウム、モリブデン酸セシウムあるいはタングステン酸セシウムの水溶液あるいはアルコール性溶液を 0.01 ~ 0.05 グラム当量、好ましくは

0.01～0.03グラム当量を銀溶液に加えて銀と同時に析出させるか、または銀に先立つて担体に析出させておく。

該アルカリ金属錯化合物含有銀触媒は最終的に空気流により100～400℃で24～100時間で賦活化し触媒を完成させる。

この方法で調製された銀触媒を使用してエチレンを分子状酸素により酸化して酸化エチレンを製造する方法において、採用出来得る条件は、これまでこの分野で知られている全ての条件が採用できるが、製造規模における一般的条件、すなわち原料ガス組成としてエチレン0.5～40容量%、酸素3～10容量%、二酸化炭素5～30容量%、残部が窒素、アルゴン、水蒸気等の不活性ガスおよびメタン、エタン等の低級炭化水素類さらにまた反応抑制剤としての二塩化エチレン、塩化ジフエニル等のハロゲン化合物0.1～10 ppmよりなり、反応温度150～300℃、空間速度3000～10000 hr⁻¹(STP)、圧力2～40 Kg/cm²G等が好適に採用できる。

4000 mlに含浸させた。ついでゆるやかに撹拌しながら80～120℃で2時間加熱した。

この触媒を内径25.0 mm管長11000 mmのステンレス製反応管に充填し、その外側を熱媒により100℃から徐々に240℃まで昇温しながら空気を触媒層に流通させ240℃で24時間空気により触媒を賦活化した。次いで熱媒温度を180℃まで降温し、空気流の代りにエチレン20容量%、酸素8容量%、炭酸ガス7容量%、残余が窒素、メタン、エタン、アルゴン等の不活性ガス及び二塩化エチレン1 ppmからなる原料混合ガスを導入し、反応圧力24 Kg/cm²G、空間速度5500 hr⁻¹(STP)熱媒温度を234℃まで昇温し反応を行つた。その結果は表-1に示す。

比較例 1

実施例1において使用する担体を、見掛けの気孔率53%、BET比表面積1.51 m²/g、比細孔容積0.31 ml/g、粒径5 μmのナトリウム含量が0.40重量%(主としてNa₂Oとして)のα-アルミナ

以下さらに具体的にするために実施例、比較例を挙げて詳細に説明するが、本発明はその主旨に反しない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

なお本文および実施例、比較例中に記載する変化率、選択率は次式により算出されたものである。

$$\text{変化率(\%)} = \frac{\text{反応したエチレンのモル数}}{\text{原料ガス中のエチレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率(\%)} = \frac{\text{エチレンオキシドに変化したエチレンのモル数}}{\text{反応したエチレンのモル数}} \times 100$$

実施例 1

酢酸銀690 gを熱水600 mlにとかした溶液を、氷冷したエタノールアミン560 mlに滴下し、よく撹拌しこれに18.5重量%ホウ酸セシウム水溶液50 mlを加えて、含浸溶液を調製した。この溶液を見掛け気孔率56%、BET比表面積1.54 m²/g、比細孔容積0.34 ml/g、粒径5 μmの予め加熱したナトリウム含量が0.05重量%(主としてNa₂Oとして)以下のα-アルミナ担体

担体を使用する以外は実施例1と同じように触媒を調製し、反応温度(熱媒温度)を242℃とする以外は同じように反応させた。その結果は表-1に示す。

比較例 2

実施例1において18.5重量%ホウ酸セシウム水溶液50 mlの代りに17.5重量%硝酸セシウム水溶液50 mlを加える以外は実施例1と全く同じように触媒を調製し、反応温度を237℃とする以外は同じように反応させた。その結果は表-1に示す。

表 - 1

| | 担 体 比表面積 m ² /g | 銀担持率 重量% | アルカリ金属錯化合物 | | 10日後反応試験結果 | | | 1年後反応試験結果 | | | 担体中Na 含量(Na ₂ O) 重量% |
|------|----------------------------------|-------------|------------|-------------------------|------------|----------|----------|-----------|----------|----------|---------------------------------------|
| | | | 化合物 | 添加量 (グラム当量 /kg担体) | 反応温度 ℃ | 変化率 % | 選択率 % | 反応温度 ℃ | 変化率 % | 選択率 % | |
| 実施例1 | 1.54 | 10 | ホウ酸セシウム | 0.01 | 234 | 8 | 82.7 | 234 | 8 | 81.5 | 0.05 |
| 比較例1 | 1.51 | 10 | ホウ酸セシウム | 0.01 | 242 | 8 | 74.5 | 249 | 8 | 73.4 | 0.40 |
| 2 | 1.54 | 10 | 硝酸セシウム | 0.01 | 237 | 8 | 81.4 | 246 | 8 | 79.1 | 0.05 |

比較例3～4

比較例1および2においてアルカリ金属錯化合物を添加しないこと以外は比較例1, 2と同じように触媒を調製し、反応温度を表-2に示す温度とする以外は比較例1および2と同じように反応させた。その結果は表-2に示す。

(比較例3は比較例1に、比較例4は比較例2にもとづく)

表 - 2

| | 担体比 表面積 m ² /g | 銀担持率 重量% | 10日後反応試験結果 | | | 担体中 Na含量 (Na ₂ O) 重量% |
|------|---------------------------------|-------------|------------|----------|----------|---|
| | | | 温 度 ℃ | 変化率 % | 選択率 % | |
| 比較例3 | 1.51 | 10 | 210 | 8 | 70.5 | 0.40 |
| 4 | 1.54 | 10 | 197 | 8 | 74.3 | 0.05 |

実施例2～10

表-3に示す条件以外は実施例1と同じような方法を用いて触媒を調製した。反応もまた実施例1と同様の条件でおこなった。その結果は表-3に示す。

比較例5～7

表-3に示す条件以外は実施例1と同じような方法を用いて触媒を調製した。反応もまた実施例1と同様の条件でおこなった。その結果は表-3に示す。

表 3

| | 担 体 比表面積 m ² /g | 反 応 促 進 剤 | | 銀 担 持 率 重量% | 担体中Na 含量 (主にNa ₂ O) 重量% | 10日後反応試験結果 | | | 1年後反応試験結果 | | |
|-------|----------------------------------|------------------|-----------------|-------------------|---|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| | | 化合物 | 添加量 (g/kg触媒) | | | 温 度 ℃ | 変 化 率 % | 選 択 率 % | 温 度 ℃ | 変 化 率 % | 選 択 率 % |
| 実施例 2 | 1.54 | モリブデン酸 セシウム | 0.010 | 12.5 | 0.05 以下 | 237 | 8 | 81.7 | 241 | 8 | 80.4 |
| 3 | 1.54 | タングステン 酸セシウム | 0.010 | 12.5 | 0.05 以下 | 237 | 8 | 81.5 | 240 | 8 | 80.1 |
| 4 | 1.54 | タングステン 酸ルビジウム | 0.016 | 12.5 | 0.05 以下 | 235 | 8 | 79.1 | 240 | 8 | 78.5 |
| 5 | 1.54 | ホウ酸カリウム | 0.012 | 12.5 | 0.05 以下 | 223 | 8 | 77.6 | 226 | 8 | 77.0 |
| 6 | 2.62 | ホウ酸 ルビジウム | 0.028 | 12.5 | 0.05 以下 | 228 | 8 | 78.4 | 232 | 8 | 77.9 |
| 7 | 2.62 | タングステン 酸カリウム | 0.022 | 12.5 | 0.05 以下 | 219 | 8 | 77.1 | 222 | 8 | 76.0 |
| 8 | 4.51 | ホウ酸 セシウム | 0.025 | 12.5 | 0.05 以下 | 201 | 8 | 79.5 | 205 | 8 | 78.2 |
| 9 | 4.51 | モリブデン酸 セシウム | 0.040 | 12.5 | 0.05 以下 | 197 | 8 | 76.2 | 203 | 8 | 75.0 |
| 比較例 5 | 1.51 | タングステン 酸セシウム | 0.010 | 12.5 | 0.45 | 245 | 8 | 74.1 | 252 | 8 | 73.2 |
| 6 | 2.03 | ホウ酸 ルビジウム | 0.022 | 12.5 | 0.36 | 249 | 8 | 72.1 | 255 | 8 | 71.0 |
| 7 | 4.85 | ホウ酸 セシウム | 0.027 | 12.5 | 0.53 | 260 | 8 | 燃 焼 | | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.